

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131258

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl. C08G 18/42
C08K 3/08
C08K 3/22
C08L 75/04
G11B 5/702
// C09D 5/23
C09D175/04

(21)Application number : 11-311335

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : SUGITOGI TSUTOMU
HACHITSUKA TSUYOSHI
KITSUMOTO HIROTOSHI

(54) THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM**(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a solid polyurethane resin having a high glass transition temperature and high dispersing performances for magnetic particles.**SOLUTION:** This thermoplastic polyurethane resin for a magnetic recording medium is obtained by a reaction of starting materials in a molten state and has a glass transition temperature of at least 80° C and a urethane bond group concentration of less than 3,000 equivalents/ton.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-131258
(P2001-131258A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	4 J 0 3 4
	3/22	3/22	4 J 0 3 8
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	5 D 0 0 6
G 1 1 B 5/702		G 1 1 B 5/702	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-311335

(22) 出願日 平成11年11月1日 (1999.11.1)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 杉峠 力

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 八塚 剛志

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 木津本 博俊

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用熱可塑性ポリウレタン樹脂

(57) 【要約】

【課題】 高ガラス転移温度を有し、かつ磁性粒子に対し高い分散性能を有した固形タイプポリウレタン樹脂を得る。

【解決手段】 原料成分を熔融状態で反応させる事により得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂であり、この熱可塑性ポリウレタン樹脂が80℃以上のガラス転移温度を有し、かつウレタン結合基濃度が3000当量/ton未満である事を特徴とする磁気記録媒体用熱可塑性ポリウレタン樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料成分を熔融状態で反応させる事により得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂であり、この熱可塑性ポリウレタン樹脂が 80℃以上のガラス転移温度を有し、かつウレタン結合基濃度が 3000 当量/ton 未満である事の特徴とする磁気記録媒体用熱可塑性ポリウレタン樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気記録媒体用熱可塑性ポリウレタン樹脂に関し、更に詳しくは磁気テープ、磁気ディスクなどの磁気記録媒体の結合剤として、優れた耐久性、耐摩耗性、耐熱性及び優れた分散性、充填性を発揮する熱可塑性ポリウレタン樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 汎用的磁気記録媒体である磁気テープ、フロッピーディスクは長軸 1 μm 以下の針状磁性粒子を分散剤、潤滑剤、帯電防止剤などの添加剤とともに結合剤溶液に分散させて磁気塗料をつくり、これをポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布してつくられている。

【0003】 磁性層の結合剤に要求される特性としては、磁性粒子の分散性、充填性、配向性、磁性層の耐久性、耐摩耗性、耐熱性、非磁性支持体との接着性等が挙げられ、結合剤は非常に重要な役割を果たしている。

【0004】 従来より用いられている結合剤としては、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、ニトロセルロース、セルロースアセテート・ブチレート、エポキシ樹脂あるいはアクリル樹脂等が使用されている。

【0005】 これらの樹脂のうちポリウレタン樹脂はウレタン結合による分子間水素結合により他の樹脂と比べて強靱性、耐摩耗性の特性が優れている。また、磁性粉末の分散性能を向上させるため、ポリウレタン分子中にスルホン酸金属塩基を導入する事が効果的である事が知られている。(特開昭 54-159603 号公報)

【0006】 近年、汎用ビデオテープ或いは汎用フロッピーディスク製造コスト削減を目的に磁気テープや磁気ディスクの原材料の低価格化が強く求められている。このような背景の中で一原材料成分である結合剤樹脂も従来の溶液タイプから、製造コスト、輸送コスト等がより安価な固形タイプに主流が移りつつあり、特公昭 58-8053 号公報、同 61-231050 号公報、特公平 3-13648 号公報等に提案されている。しかも、更なるコストダウン、性能向上のために磁性層の薄膜化が進み、光透過率を低くするためにカーボンブラックの配合量を増量させる必要が出てきたが分散性の低下、塗料粘

度の増大などの問題が発生してきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 固形タイプ熱可塑性ポリウレタン樹脂は原料成分を熔融状態で一定流量を保ちながら押し出し機に供給し、熔融状態で反応させる事により得られる。原料成分の熔融粘度が高い場合、流量コントロールが困難となり、安定した品質のポリウレタン樹脂が得られない。芳香族二塩基酸を主体とするポリエステルジオールは磁気記録媒体に耐久性を付与する目的で不可欠である高ガラス転移温度を有する結合剤樹脂を設計する上で極めて有用な原料である。しかしながら熔融粘度が高く、固形タイプポリウレタンの原料成分として採用する事は困難であった。従って従来はガラス転移点温度の高い固形タイプポリウレタン樹脂を設計する際、脂肪族二塩基酸を主体とするポリエステルジオールを用い、芳香族ジイソシアナート化合物でウレタン結合基濃度を高くする方策が取られていた。

【0008】 しかしながらウレタン基結合濃度を増加させると、得られるポリウレタン樹脂の汎用溶剤への溶解性が低下し、磁気記録媒体用結合剤として採用した場合、磁性粒子の分散性が悪くなるといった問題があった。そこで高ガラス転移温度を有し、かつ磁性粒子に対し高い分散性能を有した固形タイプポリウレタン樹脂が求められた。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的を達成すべくポリウレタン樹脂を鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、原料成分を熔融状態で反応させる事により得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂であり、この熱可塑性ポリウレタン樹脂が 80℃以上ガラス転移温度を有し、かつウレタン結合基濃度が 3000 当量/ton 未満である事の特徴とする磁気記録媒体用熱可塑性ポリウレタン樹脂を提供するものである。

【0010】 原料成分として低熔融粘度を有する特定組成からなる芳香族系ポリエステルジオールを採用し、さらには分子量 300 以下の低分子量ジオール成分と共に熔融状態で混合して押し出し機に供給する事により、従来困難と考えられていた芳香族ポリエステルジオールを一定流量を保ちながら安定して押し出し機に供給するという事を可能にした。

【0011】 すなわち、熱可塑性ポリウレタン樹脂に使用されるポリエステルジオールは、例えばグリコール成分が、10～50 モル%の 1, 6-ヘキサンジオールと、側鎖アルキル基を有する分枝状ジオール及びまたは脂環族系ジオールからなり、酸成分が 80 モル%以上の芳香族系二塩基酸からなるものである。

【0012】 本発明で使用されるポリエステルジオールの酸成分は、1, 5-ナフタル酸、2, 6-ナフタル酸等のナフタレン骨格を有するものの他、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、4, 4'-ジフェニル

ジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルカルボン酸等の芳香族二塩基酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、無水フタル酸の水添加化合物の様な脂環族系二塩基酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族二塩基酸が挙げられるがこれらのうちイソフタル酸、オルソフタル酸が好ましい。

【0013】また、上記ポリエステルジオールのグリコール成分としては、炭素数5~12の直鎖脂肪族ジオール、好ましくは1, 6-ヘキサンジオールを必須成分として他のグリコールは、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネート、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール等の分枝状グリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水素化ビスフェノールAまたはそのエチレンオキシド付加物及びプロピレンオキシド付加物等の脂環族グリコールが挙げられる。またポリエステルジオールの原料の一部に無水トリメリット酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の三官能以上の化合物をポリエステル樹脂の有機溶剤溶解性、塗布作業性等の特性を損なわない範囲で使用してもよい。1, 6-ヘキサンジオールは10モル%以上共重合すると熔融粘度の低下に顕著な効果がある。但し共重合量が50モル%を越えると磁気記録媒体用結合材として使用した場合、カーボンブラック高濃度配合時の磁性粉分散性が低下してくる。また、50モル%を越える共重合量ではガラス転移点温度の低下が顕著になり、目的の高T_g、高分散性の磁気記録媒体用結合材樹脂を得ることが出来なくなる。

【0014】上記分枝状グリコールは樹脂の溶解性を向上させ、磁気記録媒体用結合材樹脂としての磁性粉分散性能の向上に寄与する。

【0015】さらに上記脂環族グリコールは樹脂のガラス転移温度を向上させる効果がある。

【0016】上記以外のジカルボン酸成分、グリコール成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸、2-ナトリウムスルホ-1, 4-ブタンジオール、2, 5-ジメチル-3-ナトリウム-2, 5-ヘキサンジオール等のスルホン酸金属塩を含有するものが挙げられる。スルホン酸金属塩基は磁性粉、研磨材、カーボンブラック等の無機粒子の分散性を著しく改善する効果がある。

【0017】ポリエステルジオールの熔融粘度を下げる目的で熔融状態においてブレンドされる分子量300以下の低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-

ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物などの直鎖グリコール、1,2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロピレングリコール、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物などの分岐グリコール、N-メチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等のポリオールが挙げられる。これらのうち1,2-プロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネートが好ましい。

【0018】本発明のポリウレタン樹脂に用いられるポリエステルジオールの分子量は2000以下が好ましく、さらに好ましくは1000以下である。分子量が2000を越える場合にはポリエステルジオールの熔融粘度が高くなり、たとえ分子量300以下の低分子量ジオール成分を熔融混合しても尚、押し出し機への安定した供給が困難となる。

【0019】本発明のポリウレタン樹脂に用いられる低分子量ジオールの分子量は300以下が好ましい。300を越えるとポリエステルジオールと混合した際に混合物の熔融粘度を十分下げる効果が得られない。また分子量300以下の低分子量ジオールは、一種類とは限らず2種以上の混合物でも有効である。

【0020】また、ポリエステルジオールの酸成分はその80モル%以上が芳香族二塩基酸である。芳香族二塩基酸が80モル%未満では生成するポリウレタン樹脂のガラス転移温度が低下し、磁気記録媒体用結合剤として用いた場合、十分な耐久性を記録媒体に付与する事が出来ない。またその際、ウレタン結合基濃度を高くする事により、得られるポリウレタン樹脂のガラス転移温度を高く保つ事は可能であるが、汎用溶剤に対する溶解性が悪化し、磁気記録媒体用結合剤としての重要な性能である磁性粉分散性能が低下する。

【0021】本発明のポリウレタン樹脂の製造において使用されるジイソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-

ジフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1,4-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

【0022】本発明のポリウレタン樹脂の分子量は好ましくは5000から80000、より好ましくは10000から40000である。分子量が5000未満では機械的強度が不足で、走行耐久性が劣る。分子量が80000を超えると溶液粘度が大きくなり、作業性、磁性粉・研磨剤・カーボンブラック等の分散性が悪化する。

【0023】反応触媒としてオクチル酸第一錫、ジブチル錫ジラウリレート、トリエチルアミン等を用いてもよい。また紫外線吸収剤、加水分解防止剤、酸化防止剤などをポリウレタン樹脂の製造前、製造中あるいは製造後に添加してもよい。

【0024】本発明のポリウレタン樹脂は汎用磁気テープ原材料の低価格化が求められる昨今の状況より、溶融重合による方法が望ましい。

【0025】本発明のポリウレタン樹脂を磁気記録媒体用結合材樹脂として使用する際、可撓性の調節、耐寒性、耐久性向上などの目的のために、他の樹脂を添加するか、及び/またはポリウレタン樹脂と反応して架橋する化合物を混合することが望ましい。他の樹脂としては塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体等が挙げられる。一方、ポリウレタン樹脂と架橋する化合物としては、ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等があり、特にこれらの中でポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0026】本発明のポリウレタン樹脂と共に使用される磁性粒子としては、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、CrO₂、コバルトを被着した γ -Fe₂O₃またはFe₃O₄、バリウムフェライト及びFe-CO、Fe-CO-Ni等の強磁性合金粉末、純鉄等を挙げることができる。

【0027】さらには必要に応じてジブチルフタレート、トリフェニルホスフェートの様な可塑剤、ジオクチルスルホナトリウムサクシネート、t-ブチルフェノール・ポリエチレンエーテル、エチルナフタレン・スルホン酸ソーダ、ジラウリルサクシネート、ステアリン酸亜鉛、大豆油レシチン、シリコンオイルのような潤滑剤や種々の帯電防止剤を添加することもできる。

【0028】(作用)従来溶融粘度が高く、溶融反応で得られる固形タイプポリウレタン原料として適さないと考えられていた芳香族系ポリエステルジオールを、例え

6:傷つきほとんどなし

ばグリコール成分として1,6-ヘキサンジオールを10モル%以上、50モル%以下配合することにより溶融粘度を低下させ、かつ分子量300以下の低分子量ジオールと溶融ブレンドする事により溶融粘度を顕著に下げ、固形タイプポリウレタン樹脂原料として押し出し機に供給して用いる事を可能とした。得られた本発明のポリウレタン樹脂は芳香族系のポリエステルポリオール成分を主体としてなり、高いガラス転移点温度とトルエン、MEK、シクロヘキサノン等の汎用溶剤に対する良好な溶解性を兼ね備えている。また、ポリエステルポリオールの溶融粘度が低いため、速やかに他の原料と均一に混ざり、また、押し出し機への供給も安定であるために分子量分布が狭く、結果として磁気記録媒体用バインダーとして使用された場合、磁性粒子とカーボンブラックの良好な分散性と優れた磁気記録媒体の耐久性が発現される。

【0029】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に例示する。実施例中単に部とあるのは重量部を示す。表中及び本文中略号は以下の通りである。

OPA: オルソフタル酸

IPA: イソフタル酸

DSN: ジメチル-5-ナトリウムスルホイソフタル酸

AA: アジピン酸

NPG: 2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール

HPN: 2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネート

CHDM: 1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン

HD: 1,6-ヘキサンジオール

BD: 1,4-ブタンジオール

PG: 1,2-プロピレングリコール

MDI: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0030】ポリウレタン樹脂の数平均分子量はテトラヒドロフランを溶剤としてゲル浸透クロマトグラフィー(Waters社製 モデル150C)により、標準ポリスチレン換算の値を測定した。ガラス転移温度は動的粘弾性の温度依存性測定結果より、損失弾性率(E'')のピーク点での温度をT_gとした。測定はレオロジー(株)製FTレオスペクトラ-DVE-AVにより、周波数110Hz、振幅10.0μm、昇温条件4℃/min.で行い、サンプル片は15mm×4mm、25μm厚にカットした。

【0031】磁気テープの磁性層の光沢は60度光沢を測定した。磁性層角形比は振動試料型磁力計(理研電子(株)製MODEL BHV-50)を使用し、塗工方向に対し垂直方向の角形比を測定した。磁性層耐摩耗性は、市販のS-VHSビデオデッキにかけ、走行時の温度40℃で100回走行後の磁性層傷付きを観察し、その程度を以下の6段階で評価した。

- 5 : 傷つきわずかにあり
 4 : 傷つきやや目だつ
 3 : 傷つき顕著に目だつ、PETフィルムまで達していない
 2 : 傷つき顕著に目だつ、PETフィルム面がわずかに見える
 1 : 傷つき顕著に目だつ、PETフィルム面が多く見える

【0032】熱可塑性ポリウレタンの合成例1
 下記原料成分中、ポリエステルジオールと低分子ジオールを熔融混合した状態で二軸押し出し機に注入し、有機ポリイソシアネートと反応させた。ノズルより熔融状態

のポリウレタンをストランド状に取り出し、冷却後カットする事によりベレット状の固形タイプポリウレタン樹脂を得た。得られた樹脂の特性を表1に示した。

【0033】

(原料成分)

ポリエステルジオール

・組成(モル比)	酸成分：イソフタル酸	44
	オルソフタル酸	54
	5-ナトリウムスルホフタル酸	2
グリコール成分：	ネペンチルグリコール	40
	1,4-シクロヘキサジメタノール	20
	1,6-ヘキサジメタノール	40

・水酸基価(KOHmg/g)：160

・酸価 (KOHmg/g)：0.50

低分子量ジオール

・2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロピルネート

ポリエステルジオール/低分子量ジオール混合比：100/25(重量比)

ポリエステルジオール/低分子量ジオール混合物熔融粘度(ps,90℃)：6

有機ポリイソシアネート

・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

反応比率 イソシアネート当量/合計水酸基当量：0.95

(反応条件) ・押し出し機反応温度：170℃設定

・2軸スクリュウ回転速度：260rpm

【0034】熱可塑性ポリウレタンの合成例2
 下記原料成分中、ポリエステルジオールと低分子ジオールを熔融混合した状態で二軸押し出し機に注入し、有機ポリイソシアネートと反応させた。ノズルより熔融状態

のポリウレタンをストランド状に取り出し、冷却後カットする事によりベレット状の固形タイプポリウレタン樹脂を得た。得られた樹脂の特性を表1に示した。

【0035】

(原料成分)

ポリエステルジオール

・組成(モル比)	酸成分：オルソフタル酸	96
	5-ナトリウムスルホフタル酸	4
グリコール成分：	ネペンチルグリコール	60
	1,4-シクロヘキサジメタノール	20
	1,6-ヘキサジメタノール	20

・水酸基価(KOHmg/g)：186

・酸価 (KOHmg/g)：0.39

低分子量ジオール

・2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロピルネート

ポリエステルジオール/低分子量ジオール混合比：100/20(重量比)

ポリエステルジオール/低分子量ジオール混合物熔融粘度(ps,90℃)：4

有機ポリイソシアネート

・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

反応比率 イソシアネート当量/合計水酸基当量：0.95

(反応条件) ・押し出し機反応温度：170℃設定

・2軸スクリュウ回転速度：260rpm

【0036】熱可塑性ポリウレタンの比較合成例1

50 ポリエステルジオールの酸成分中芳香族二塩基酸が80

モル%に満たない例として以下の例を挙げた。ポリエステルジオールと低分子ジオールは熔融混合する事無く、各々押し出し機に注入した。得られた熔融状態のポリウレタン樹脂は合成例1と同様ストランド状にして取り出

(原料成分)

ポリエステルジオール

・組成(モル比)	酸成分: オルソフタル酸	38
	イソフタル酸	30
	アジピン酸	30
	5-ナトリウムスルホフタル酸	2
	グリコール成分: ホンチルグリコール	55
	1,6-ヘキサンジオール	45
・水酸基価(KOHmg/g)		: 138
・酸価(KOHmg/g)		: 0.36
・ポリエステルジオールA熔融粘度(ps, 90℃)		: 7 poise

低分子ジオール

・1,4-ブタンジオール

ポリエステルジオール/低分子ジオール比 : 100/4(重量比)

有機ポリイソシアネート

・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

反応比率 イソシアネート当量/合計水酸基当量 : 0.95

(反応条件)

・押し出し機反応温度	: 170℃設定
・2軸スクリュウ回転速度	: 260rpm

【0038】熱可塑性ポリウレタンの比較合成例2

ポリエステルジオールのグリコール成分中、1,6-ヘキサンジオールが50モル%を越える場合の例を以下に示した。ポリエステルジオールと低分子ジオールBを熔融混合した状態で二軸押し出し機に注入し、有機ポリイ

(原料成分)

ポリエステルジオール

・組成(モル比)	酸成分: オルソフタル酸	38
	イソフタル酸	60
	5-ナトリウムスルホフタル酸	2
	グリコール成分: ホンチルグリコール	30
	1,6-ヘキサンジオール	70
・水酸基価(KOHmg/g)		: 200
・酸価(KOHmg/g)		: 0.41

低分子ジオール

・2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2',2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロピルエーテル

ポリエステルジオール/低分子ジオール比 : 100/20(重量比)

ポリエステルジオール/低分子ジオール混合物熔融粘度(ps, 90℃) : 5 poise

有機ポリイソシアネート

・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

反応比率 イソシアネート当量/合計水酸基当量 : 0.95

(反応条件)

・押し出し機反応温度	: 170℃設定
・2軸スクリュウ回転速度	: 260rpm

【0039】熱可塑性ポリウレタンの比較合成例3

ポリエステルジオールの酸成分が脂肪族二塩基酸を主体とし、ウレタン結合基濃度を高くする事により得られるポリウレタン樹脂のガラス転移温度を高くした例を示し

(原料成分)

し、冷却後ベレット状にカットした。得られた樹脂の特性を表1に示した。

【0037】

ソシアネートと反応させた。ノズルより熔融状態のポリウレタンをストランド状に取り出し、冷却後カットする事によりベレット状の固形タイプポリウレタン樹脂を得た。得られた樹脂の特性を表1に示した。

た。ポリエステルジオールと低分子ジオールは熔融混合する事無く、各々押し出し機に注入した。得られた樹脂の特性を表1に示した。

ポリエステルジオール

- ・組成(モル比) 酸成分：アジピン酸 94
- 5-ナトリウムスホキウム酸 6
- グリコール成分：ネペンチルグリコール 30
- 1,6-ヘキサンジオール 70
- ・水酸基価(KOHmg/g) : 262
- ・酸価 (KOHmg/g) : 0.44
- ・ポリエステルジオール融融粘度(ps,90℃) : 2poise

低分子量ジオール

- ・1,2-プロピレングリコール

ポリエステルジオール/低分子量ジオール比：100/20(重量比)

有機イソシアネート

- ・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

反応比率 イソシアネート当量/合計水酸基当量 : 0.95

(反応条件)

- ・押し出し機反応温度 : 170℃設定
- ・2軸スクリュウ回転速度 : 260rpm

【0040】

【表1】

ポ リ エ ス テ ル ジ オ ー ル (A)	酸成分 組成 (モル比)	合成例1	合成例2	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3
		OPA 54 IPA 44 DSN 2	OPA 96 DSN 4	OPA 38 IPA 30 AA 30 DSN 2	OPA 38 IPA 60 DSN 2	AA 94 DSN 6
グ リ コ ー ル 成 分 組 成 (モル比)	グリ コ ー ル 成 分 組 成 (モル比)	NPG 40 CHDM 20 HD 40	NPG 60 CHDM 20 HD 20	NPG 55 HD 45	NPG 30 HD 70	NPG 30 HD 70
水 酸 基 価 (KOH mg/g)	水酸基 価(KOH mg/g)	160	186	138	200	262
低 分 子 ジ オ ー ル 成 分 (B)	低分子ジ オール成分(B)	HPN	HPN	BD	HPN	PG
ジ イ ソ シア ネ ー ト (C)	ジイソシア ネート(C)	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
組 成 重 量 比 (A)/(B)/(C)	組成重量比 (A)/(B)/(C)	100/25 /63	100/20 /63	100/4/41	100/20/66	100/20/118
ウ レ タ ン 基 濃 度 (eq/ton)	ウレタン基濃度 (eq/ton)	2690	2810	2260	2840	3966
生 成 ウ レ タ ン 分 子 量 (Mn)	生成ウレタン 分子量(Mn)	25000	27000	31000	29000	24000
生 成 ウ レ タ ン ガ ス 転 移 温 度 (℃)	生成ウレタン ガス転移 温度(℃)	90	95	43	75	91

【0041】実施例 1

下記の配合割合の組成物をボールミルにいて48時間分散してから、滑剤としてミリスチン酸：1部、ステアリン酸ブチル：1部、硬化剤としてイソシアネート化合物のコロネートL（日本ポリウレタン工業（株）製）：6部を加え、更に1時間分散を続けて磁性塗料を得た。これを厚み12μmのポリエチレンテレフタレート(PE

T)フィルム上に、乾燥後の厚みが4μmになるように2,000ガウスの磁場を印可しつつ塗布した。50℃、48時間エージング後1/2インチ幅にスリットし、磁気テープを得た。得られた磁気テープの特性を表2に示す。

【0042】

合成例 1 のポリウレタン樹脂の 30wt%MEK 溶液	36 部
MAG527 溶液※	36 部
コバルトマグネタイト※※	100 部
Raven1255※※※	15 部
アルミナ粉※※※※	
シクロヘキサノン	42 部
MEK	96 部
トルエン	46 部

※ 塩ビ系共重合樹脂 (UCC (株) 製)、MEK/トルエン:50/50 の 30% 溶液

※※ ANB170HC、戸田工業 (株) 製

※※※ カーボンブラック コロンビアンカーボン (株) 製

※※※※ アルミナ粉末 住友化学製 KP-20

【0043】実施例 2

合成例 1 のポリウレタン樹脂の代わりに合成例 2 のポリウレタン樹脂を用い、実施例 1 と同様の方法により磁気テープを作製し、特性を評価した。結果を表 2 に示した。

【0044】実施例 3

MAG527 を使用せず合成例 2 のポリウレタン樹脂を単独で用い、実施例 1 と同様の方法により、磁気テープ 20 を作製し、特性を評価した。結果を表 2 に示した。

【0045】比較例 1

合成例 1 のポリウレタン樹脂の代わりに比較合成例 1 のポリウレタン樹脂を用い、実施例 1 と同様の方法により磁気テープを作製し、特性を評価した。結果を表 2 に示

した。

【0046】比較例 2

合成例 1 のポリウレタン樹脂の代わりに比較合成例 2 のポリウレタン樹脂を用い、実施例 1 と同様の方法により磁気テープを作製し、特性を評価した。結果を表 2 に示した。

【0047】比較例 3

合成例 1 のポリウレタン樹脂の代わりに比較合成例 3 のポリウレタン樹脂を用い、実施例 1 と同様の方法により磁気テープを作製し、特性を評価した。結果を表 2 に示した。

【0048】

【表 2】

	バインダー樹脂 (重量比)		光沢値 (%)	R s (%)	耐摩耗性
実施例 1	合成例 1 のポリウレタン樹脂	50	108	84	6
	MAG527	50			
実施例 2	合成例 2 のポリウレタン樹脂	50	110	84	6
	MAG527	50			
実施例 3	合成例 2 のポリウレタン樹脂	100	118	85	5
比較例 1	比較合成例 1 のポリウレタン樹脂	50	107	84	2
	MAG527	50			
比較例 2	比較合成例 2 のポリウレタン樹脂	50	75	76	3
	MAG527	50			
比較例 3	比較合成例 3 のポリウレタン樹脂	50	73	75	3
	MAG527	50			

【0049】

【発明の効果】従来、ウレタン結合基濃度が 3000 当量/ton 以下でガラス転移温度が 80℃以上の熱可塑性ポリウレタン樹脂を溶融重合法で得る事は困難であった。本発明の特定組成のポリエステルジオールを原料と 50

し、さらに分子量 300 以下の低分子ジオールを溶融ブレンドする事でこれを可能とした。磁気記録媒体用結着剤として用いた場合、高い磁性粉分散性とテープ耐久性を兼ね備えた磁気記録媒体が得られると共に、磁気テープの主要原材料の 1 成分である結着剤樹脂の低価格化に

よる製造コストダウンが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C 0 9 D 5/23
175/04

識別記号

F I
C 0 9 D 5/23
175/04

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4J002 CK031 DA086 DE116 FD100
FD170 CS01
4J034 DAO1 DB03 DF01 DF16 DF21
HA01 HA07 HC03 HC12 HC13
HC17 HC22 HC46 HC52 HC61
HC64 HC67 HC71 HC73 JA01
JA06 PA03 QA01 QB03 RA16
4J038 DG001 MA13 NA11 NA14
PB11
5D006 BA15